

PRODUCTION OF ETHERS**Publication number:** JP11080063**Publication date:** 1999-03-23**Inventor:** TANAKA MASATO; NAGAVERI PRABAKARU REDII**Applicant:** AGENCY IND SCIENCE TECHN**Classification:**

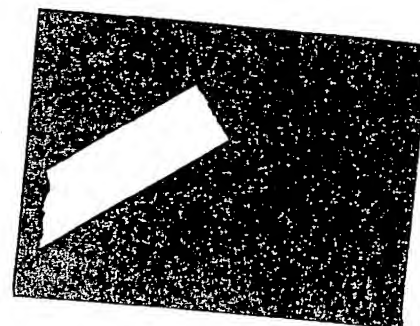
- international: **B01J31/28; C07B61/00; C07C41/16; C07C43/205;
C07B61/00; B01J31/26; C07B61/00; C07C41/00;
C07C43/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C43/205; B01J31/28; C07C41/16**

- European:

Application number: JP19970256083 19970904**Priority number(s):** JP19970256083 19970904**Report a data error here****Abstract of JP11080063**

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and safely obtain the subject compound for synthesizing medicines, agrochemicals and dyes by reacting an alkali metal butoxide with a chloride in the presence of a palladium catalyst and an alkali metal alkoxide. **SOLUTION:** This method for producing an ether of the formula: t-BuOR comprises reacting an alkali metal tertiary butoxide of the formula: t-BuOM (t-Bu is tertiary butyl; M is an alkali metal) with a chloride of the formula RC1 (R is an aryl, a heteroaryl) in the presence of a palladium catalyst, preferably a complex containing a tertiary phosphine as ligands [e.g. dichlorobis(triethylphosphine) palladium, dichloro(trimethylphosphine) palladium], and an alkali metal alkoxide, if necessary, in a solvent (e.g. a hydrocarbon solvent, an etheric solvent) preferably in the atmosphere of an inactive gas (e.g. nitrogen, argon, methane) at 80-220 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Am 7

5/7/2007

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80063

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 43/205		C 0 7 C 43/205 B
B 0 1 J 31/28		B 0 1 J 31/28 X
C 0 7 C 41/16		C 0 7 C 41/16
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平9-256083

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月4日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 ナガヴェリ プラバカル レディー

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長
(外1名)

(54) 【発明の名称】 エーテル類の製造法

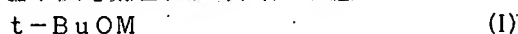
(57) 【要約】

【課題】 芳香族第3級ブチルエーテル類の製造法を提供する。

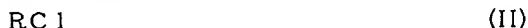
【解決手段】 パラジウム触媒の存在下において、アルカリ金属第3級ブトキシドで芳香族系塩化物をエーテル化することを特徴とする芳香族第3級ブチルエーテル類の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】パラジウム触媒およびアルカリ金属アルコキシドの存在下において、一般式



(式中 $t-Bu$ は第3級ブチル基を示し、 M はアルカリ金属を示す。)で表されるアルカリ金属第3級ブトキシドを、一般式



(式中 R はアリール基またはヘテロアリール基を示す)で表される塩化物と反応させることを特徴とする一般式



(R は、前記一般式IIで示されるものと同じ。)で表される第3級ブチルエーテル類の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ金属アルコキシドと芳香族系塩化物との反応による第3級ブチルエーテル類の新規な製造法に関するものである。

【0002】本発明により提供される第3級ブチルエーテル類は、それ自身または第3級ブチル基を脱保護して得られるフェノール誘導体として、医薬・農薬類、染料等の合成に用いられる有用な物質である。

【0003】

【従来の技術】芳香族系塩化物をアルカリ金属アルコキシドでエーテル化することからなる第3級ブチルエーテル類の合成は容易でなく、穏和な条件下に進行する例は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ金属第3級ブトキシドと芳香族系塩化物との反応による第3級ブチルエーテル類の新規かつ効率的な製造方法を提供することを目標とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達するために鋭意研究の結果、パラジウム触媒およびアルカリ金属第3級ブトキシドの存在下において、芳香族系塩化物のエーテル化が容易に進行し、酸素原子に芳香族系の基が結合した第3級ブチルエーテルが得られるという新規な事実を見だし、それに基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明によれば、芳香族系塩化物とアルカリ金属第3級ブトキシドの反応による第3級ブチルエーテルの新規かつ効率的な製造法が提供される。

【0007】本発明において原料の一つとして用いるアルカリ金属第3級ブトキシドは、一般式



(式中 $t-Bu$ は第3級ブチル基を示し、 M はアルカリ金属を示す。)で表されるものである。 M の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、

セシウム、フランシウムが挙げられるが、反応性および入手性の観点からカリウムの場合が最も好ましい。

【0008】一方、本発明の反応において用いられる芳香族系塩化物は、一般式



(式中 R はアリール基またはヘテロアリール基を示す)で表されるものである。これらのアリール基またはヘテロアリール基はアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基で置換されていても良く、また、これらのアリール基またはヘテロアリール基、およびその置換基であるアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基は、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、シリル基等の官能基で置換されていても良い。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基、フリル基、シアノフェニル基、トリル基等を挙げることができる。

【0009】用いるアルカリ金属アルコキシドと芳香族系塩化物の比率は、モル比で1:1ないし3:1の範囲が好ましい。

【0010】本発明の反応の生起には、パラジウム触媒の使用は必須であり、触媒が存在しない場合には、第3級ブチルエーテルは全く生成しない。パラジウム触媒としては種々の構造のものをを用いることが出来るが、好適なものは、いわゆる低原子価のパラジウム錯体であり、特に3級ホスフィン配位子とする錯体が好ましく、具体的には、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジクロロ(トリメチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、ジプロモ(トリイソプロピルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(フェニルジシクロヘキシルホスフィン)パラジウム等が例示される。また、第3級ホスフィンを配位子として含まない錯体と3級ホスフィンを反応系中で混合し、第3級ホスフィンを配位子とするパラジウム錯体を発生させてそのまま触媒として用いる方法も好ましい態様である。この方法で有利な性能を発揮する第3級ホスフィンを例示すると、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、フェニルジシクロヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、ジtert-ブチルフェニルホスフィン等が挙げられる。これに組み合わせて用いられる、第3級ホスフィンを配位子として含まない錯体としては、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジプロモビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジμ-クロロビス(π-アリル)二パラジウム、ジクロロビス(ピリジン)パラジウム等が例示される。

【0011】これらのパラジウム錯体の使用量はいわゆる触媒量で良く、アルカリ金属第3級ブトキシドに対して2.0モル%以下であり、一般的には5モル%以下で十分である。

【0012】反応は特に溶媒を用いなくてもよいが、必要に応じて溶媒中で実施することもできる。溶媒としては、炭化水素系もしくはエーテル系の溶媒が一般的に用いられる。反応温度は、芳香族系塩化物の構造によるが一般には50℃以上に加熱するのが好ましく、通常は80~2200℃の範囲から選ばれる。本反応の中間体は酸素に敏感であり、反応の実施は、窒素やアルゴン、メタン等の不活性ガス雰囲気で行うのが好ましい。反応混合物からの精製物の分離は、クロマトグラフィー、蒸留または再結晶によって容易に達成される。

【0013】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、実施態様は実施例に限定されるものではない。

【0014】実施例1

クロロベンゼン(0.5mmol)、カリウム第3級ブトキシド(0.7mmol)、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(0.02mmol)、および、トルエン(1ml)の混合物を、窒素雰囲気下、120℃で48時間撹拌した。反応液のNMR測定によ

り、第3級ブチルフェニルエーテルが74%の収率で生成していることが判明した。

【0015】実施例2

p-クロロトルエン(0.5mmol)、カリウム第3級ブトキシド(0.7mmol)、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(0.02mmol)、および、トルエン(1ml)の混合物を、窒素雰囲気下、120℃で48時間撹拌した。反応液のNMR測定により、第3級ブチルトリルエーテルが50%の収率で生成していることが判明した。

【0016】実施例3

p-クロロアニソール(0.5mmol)、カリウム第3級ブトキシド(0.7mmol)、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(0.02mmol)、および、トルエン(1ml)の混合物を、窒素雰囲気下、120℃で48時間撹拌した。反応液のNMR測定により、第3級ブチルアニシルエーテルが55%の収率で生成していることが判明した。

【0017】

【発明の効果】本発明の方法により、医薬・農薬・染料の合成に有用な第3級ブチルエーテル類を、アルカリ金属第3級ブトキシドおよび芳香族系塩化物から効率的かつ安全に製造でき、その分離精製も容易である。従って、本発明は工業的に多大の効果をもたらす。